

Q 80435
10/814,153



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03425205.6

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03425205.6
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 02.04.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Reinol S.p.A.
Strada del Francese 21
10071 Borgano Torinese (Torino)
ITALIE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Pseudoplastic water based ink for ball-point pen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09D11/14
C09D11/10

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

E3180-AG

REINOL S.p.A.

Inchiostro pseudoplastico a base acquosa per penna a sfera

La presente invenzione si riferisce ad un inchiostro a base acquosa per penna a sfera. Con quest'ultima espressione si indica uno strumento di scrittura che include elementi strutturali quali un corpo che contiene un serbatoio d'inchiostro, nonché mezzi per distribuire l'inchiostro a una punta di estremità dello strumento contenente una sfera rotante che è in grado di applicare l'inchiostro erogato su di una superficie producendovi segni visibili. Solo la parte di inchiostro di volta in volta necessaria per la scrittura viene alimentata dal serbatoio alla sfera.

Un inchiostro a base acquosa possiede bassa viscosità e quindi viene di solito alimentato impiegando il principio della capillarità. In particolare, una penna a sfera convenzionale per inchiostri a base acquosa contiene un serbatoio fibroso assorbente ed il relativo inchiostro di viscosità compresa fra 3 e 5 mPa.s viene trasferito alla parte scrivente mediante un bastoncino assorbente di alimentazione.

Accade peraltro con frequenza che si abbiano variazioni di spessore indesiderate del film d'inchiostro erogato. Inoltre è difficile valutare la quantità d'inchiostro rimasta nella penna. La capacità del serbatoio della medesima è comunque piccola. Inoltre, la continuità della colonna d'inchiostro entro il corpo della penna può essere interrotta a causa dell'evaporazione del solvente attraverso la sfera. Perciò molte penne a sfera per inchiostri a base acquosa sono provviste di un cappuccio per sigillare la sfera e la punta, onde controllare l'evaporazione dei componenti volatili dell'inchiostro e il passaggio di aria intorno alla sfera verso il serbatoio, perché ciò può dar luogo a bolle di gas che causano la rottura del contatto tra la colonna d'inchiostro

e la sfera, interrompendo la continuità della scrittura.

Sul comportamento di un inchiostro giocano un ruolo critico le sue proprietà reologiche che influenzano direttamente la sua qualità di scrittura. Perciò, in anni recenti, sono stati prodotti inchiostri a base acquosa che hanno un comportamento pseudoplastico a seguito dell'impiego di opportuni additivi.

Durante la scrittura gli inchiostri pseudoplastici esibiscono una viscosità ridotta per azione della forza di taglio dovuta alla rotazione della sfera nella punta. Al contrario, gli inchiostri medesimi possiedono un'elevata viscosità quando non sottoposti a forze di taglio, cosicché non fuoriescono dalle relative penne quando non sono in uso.

Le penne che usano inchiostri pseudoplastici a base acquosa possono immagazzinare questi ultimi direttamente nel serbatoio senza settore assorbente, con una semplificazione del relativo sistema di alimentazione. Inoltre l'impiego di materiali trasparenti rende possibile il controllo della quantità d'inchiostro rimanente nel serbatoio.

Gli additivi addensanti con proprietà pseudoplastiche che sono stati finora impiegati in composizioni di inchiostro non hanno peraltro fornito risultati del tutto soddisfacenti.

L'idrossietilcellulosa, ad esempio, conferisce all'inchiostro una viscosità che può raggiungere anche valori di circa 100 mPa.s alla velocità di taglio di 30 s^{-1} , e valori massimi di circa 100 mPa.s alla velocità di taglio prodotta nella scrittura che è dell'ordine di 1000 s^{-1} . Ciò non è soddisfacente perché tali valori (indici di un comportamento pseudo-

newtoniano) provocano una carenza di flusso durante la scrittura veloce e, al contrario, un eccesso di flusso con gocciolamento durante l'inattività. Ciò inoltre determina un assorbimento capillare dell'inchiostro sulla carta durante le pause di scrittura.

Quando invece si utilizzano unicamente additivi pseudoplastici quali sali dell'acido poliacrilico, polimeri dell'acido acrilico del tipo a legami incrociati, sali dei copolimeri stirene-acido acrilico, sali dei copolimeri stirene-acido maleico, polimeri non ionici come il polivinilpirrolidone e glicole polietilenico, oppure unicamente polisaccaridi come gomma xantan, acido alginico, l'inchiostro che incorpora questi additivi ha una viscosità che può scendere fino a 100 mPa.s, quando la velocità di taglio è di $3,84 \text{ s}^{-1}$. Ciò non è di nuovo soddisfacente perché, con la penna inattiva, l'inchiostro tende a gocciolare, specie a temperature ambientali superiori a 30°C o in particolari condizioni barometriche (depressurizzazione).

Anche quando si utilizzano destrine o maltodestrine come agenti di controllo della viscosità, la viscosità dell'inchiostro può scendere fino a circa 100 mPa.s quando la velocità di taglio è di $3,84 \text{ s}^{-1}$. Ciò non è soddisfacente perché anche in questo caso si ha un gocciolamento dell'inchiostro a penna inattiva.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un inchiostro pseudoplastico avente proprietà reologiche più convenienti alle necessità di impiego rispetto a quelli descritti dalla tecnica nota, vale a dire un'elevata viscosità a basse velocità di taglio per arrestare il flusso di inchiostro durante le pause di scrittura ed una bassa viscosità ad alte velocità di taglio per garantire un adeguato flusso di

inchiostro durante la scrittura veloce.

Secondo l'invenzione, tale scopo viene raggiunto con un inchiostro pseudoplastico a base acquosa per penna a sfera, comprendente almeno un colorante, acqua ed un sistema di controllo della viscosità di tipo associativo, in modo tale per cui la viscosità dell'inchiostro è compresa fra 20 e 40 mPa.s, quando sottoposto ad una velocità di taglio di 1000 s^{-1} , e fra 10.000 e 12.000 mPa.s, quando sottoposto ad una velocità di taglio di 1 s^{-1} .

Elemento critico dell'inchiostro della presente invenzione è il sistema di controllo della viscosità che è di tipo "associativo". Questi particolari sistemi, infatti, formando un numero minore di filamenti di lunghezza inferiore rispetto agli addensanti tradizionali, consentono un più repentino crollo della viscosità al crescere delle sollecitazioni di taglio ed adeguano così in modo ottimale il deflusso di inchiostro dalla penna alla velocità di scrittura.

Tra i componenti del sistema di controllo della viscosità di tipo associativo utilizzabili nell'ambito della presente invenzione si possono citare gli addensanti associativi, ed in particolare le cellulose modificate idrofobicamente (il cui acronimo anglosassone è HASE), gli uretani etossilati non ionici modificati idrofobicamente (il cui acronimo anglosassone è HEUR) e le loro miscele (il cui acronimo anglosassone è HEURASE).

Il meccanismo principale di addensamento per questo tipo di addensanti è stato descritto come interazione idrofobica o ione-dipolo. Infatti, i gruppi e le sostanze idrofobiche in soluzione acquosa tendono generalmente a formare aggregati e quindi provocano un addensamento. Gli addensanti associativi

raggiungono una buona efficienza di addensamento nonostante il loro basso peso molecolare poiché producono viscosità mediante associazione intermolecolare con altri componenti presenti in una qualunque fase dispersa nell'inchiostro. Conseguentemente, i loro pesi molecolari possono essere inferiori a quelli degli addensanti tradizionali.

Sistemi di controllo della viscosità preferiti per l'inchiostro della presente invenzione sono le combinazioni sinergiche di un addensante associativo scelto dal gruppo consistente di HASE, HEUR ed HEURASE e di un secondo componente scelto dal gruppo consistente di resine acriliche, oli emulsionanti, polisaccaridi e loro miscele. Ad esempio, l'addensante associativo può essere una idrossietilcellulosa modificata idrofobicamente (il cui acronimo anglosassone è HMHEC) ed il secondo componente può essere un polisaccaride, quale gomma xantan, gomma guar, acido alginico e loro miscele.

Ulteriori polisaccaridi che possono essere impiegati nell'inchiostro dell'invenzione sono le destrine e maltodestrine. Infatti queste sostanze sono atossiche e sicure e presentano alta solubilità in acqua e grande idro-ritenzione senza influire negativamente sulle restanti proprietà dell'inchiostro.

Senza essere legati ad una particolare teoria, si può ipotizzare che fra l'addensante associativo ed il secondo componente della combinazione si producano legami ed interazioni chimiche, generando una combinazione sinergica ottimale di effetti di addensamento e lubrificazione.

Grazie alla presenza del sistema di controllo della viscosità di tipo associativo, l'inchiostro dell'invenzione ha un

comportamento non newtoniano: a riposo è un liquido viscoso, mentre mostra un crollo della viscosità quando aumenta la velocità di taglio, cioè diventa un liquido fluido alle velocità di taglio prodotte nella scrittura con una penna a sfera.

La curva reologica dell'inchiostro dell'invenzione è dunque pseudoplastica in modo marcatamente più accentuato di quelle degli inchiostri convenzionali. Ciò consente di ampliare l'intervallo di viscosità sfruttabili a seguito delle variazioni della velocità di taglio che si generano durante la scrittura.

L'inchiostro pseudoplastico dell'invenzione non manifesta dunque tendenza a ispessirsi, a gocciolare e a scorrere dalla punta della penna, cosicché una penna a sfera che lo utilizza può scrivere molto scorrevolmente e tracciare linee sottili. Nello stesso tempo, la sedimentazione delle sostanze contenute nell'inchiostro è impedita efficacemente dalla elevata viscosità del medesimo in quiete.

Inoltre, un tale inchiostro può essere impiegato per riempire direttamente il serbatoio di una penna, senza l'uso di un assorbente in fibra e di un bastoncino di alimentazione in fibra. Questo metodo di riempimento diretto consente una maggiore capacità di immagazzinamento di inchiostro.

L'inchiostro pseudoplastico dell'invenzione presenta l'ulteriore vantaggio di avere una elevata stabilità nel tempo.

L'inchiostro dell'invenzione presenta ancora il vantaggio che, quando contiene un pigmento di elevato peso specifico, si può ottenere, per velocità di taglio comprese fra 1 e 4 s^{-1} , un limite superiore di viscosità di valore pari a circa

12000 mPa.s contro il valore 4000 mPa.s imposto dagli inchiostri della tecnica nota.

Preferibilmente, il sistema di controllo della viscosità di tipo associativo è presente nell'inchiostro dell'invenzione in una quantità compresa fra 5 e 25%, e preferibilmente fra 10 e 20%, sul peso totale.

Nelle composizioni di inchiostro dell'invenzione possono essere inoltre presenti tutti gli additivi convenzionalmente utilizzati nel settore, ad esempio antischiuma, bagnanti, disperdenti e tensioattivi.

Fra i tensioattivi si possono ad esempio segnalare i tensioattivi non ionici e quelli a base di fluoro. L'inchiostro della presente invenzione contiene preferibilmente tensioattivi nell'intervallo da 0,1 a 0,3 % in peso della composizione totale.

Quale solvente, oltre all'acqua che è il solvente polare principale, si possono usare tutti i solventi che presentano gruppi polari miscibili con l'acqua, ad esempio glicoli etilenico, propilenico, trietilenico e polietilenico, glicole etileno-monometil etere, glicerina, pirrolidone, trietanolamina, 1,3-propandiolo, 1,3-butilenglicole, 1,4-butanodio-
lo, glicole 2,3-propilenico, glicole neopentilico, glicole esilenico, e simili.

L'insieme dei solventi polari utilizzati può comprendere da circa 50 a circa il 99% in peso della composizione totale di inchiostro. Le composizioni preferite contengono almeno 70% in peso di acqua nel sistema polare di solventi. Le quantità di altri solventi che si possono includere nella composizione ammontano a circa il 5-20% del peso totale dell'insieme

dei solventi. Questi solventi fungono da agenti umettanti, umidificanti ed igroscopici e si rivelano utili per ridurre la velocità di essiccamento dell'inchiostro.

L'inchiostro dell'invenzione può ancora includere dei conservanti atti a prevenire la crescita di micro-organismi, lieviti e muffa. Per esempio tali conservanti sono a base di metil-paraidrossibenzoato, propil-paraidrossibenzoato, 1,2 benzoisotiazolinone e simili. Questi conservanti sono normalmente presenti in quantità da 0,01 a 5% sul peso totale della composizione di inchiostro.

L'inchiostro dell'invenzione può includere inibitori di corrosione, come il benzotriazolo, onde evitare fenomeni di corrosione di metalli con cui l'inchiostro viene eventualmente a contatto. Tali inibitori possono costituire circa il 5% in peso della composizione di inchiostro, ma sono preferibilmente impiegati in quantità prossime allo 0,5% in peso.

L'inchiostro dell'invenzione può includere lubrificanti, ad esempio del tipo esteri di polioli insaturi (trimetilol-propano estere, pentaeritritoltetra oleato, estere del glicole neopentilico) e esteri di polialcoli (glicerolmonooleato, dioleato del glicole propilenico), in quantità comprese preferibilmente fra l'1 ed il 20% in peso sul totale della composizione.

Nell'inchiostro dell'invenzione si possono impiegare tutti i coloranti e i pigmenti organici o inorganici che si disciolgono o si disperdono in solventi a base d'acqua.

Preferibilmente, tali coloranti o pigmenti sono contenuti in quantità comprese fra 0,1 al 20% in peso sul totale della composizione.

Esempi di coloranti impiegabili nel quadro della presente invenzione sono: coloranti acidi quali eosina, floxina, giallo-acqua 6C, blu brillante FCF, nigrosina NB; coloranti diretti quali nero diretto 154, blu diretto 86, violetto diretto 99, blu diretto cielo 5H e violetto BB; coloranti basici quali la rodammina, violetto metile; pigmenti organici quali la ftalocianina di rame, blu e giallo di benzidina, EWLTEX 5 MOGUL e REGAL 330R, tutti i neri di carbone, HYDRA-COL X9220 e X 9200, arancio fast light. Questi coloranti possono essere usati da soli o in miscela.

Gli inchiostri dell'invenzione possono essere preparati miscelando i vari ingredienti in un agitatore a microsfele fino a quando si raggiunge l'omogeneità.

Preferibilmente, il sistema di controllo della viscosità di tipo associativo è addizionato per primo all'acqua distillata con una successiva miscelazione di circa due ore. Poi, gli altri ingredienti sono aggiunti preferibilmente nell'ordine seguente: solventi polari, conservanti, tensioattivi, inibitori di corrosione, pigmenti e coloranti.

Ulteriori vantaggi e caratteristiche della presente invenzione risulteranno evidenti dai seguenti esempi di composizione di inchiostro forniti a titolo non limitativo, in cui tutte le percentuali sono da considerarsi in peso se non diversamente indicato.

Esempio 1

Un inchiostro a base d'acqua, blu pigmentato, per una penna a sfera ha la seguente composizione:

Ftalocianina blu	8,0 %
Emulsione stirene-resina acrilica	15,0%
Poliphobe tr114 (HEURASE)	3%
monopropilenglicole	10 %
Aminometilpropanolo	3%
Acticide CHR9698 (conservante)	0,2%
Acqua deionizzata	quanto basta a 100%

L'inchiostro ha le proprietà reologiche sotto indicate.

- viscosità a 1000 s^{-1} : 30 mPa.s
- viscosità a 1 s^{-1} : 12.000 mPa.s

Esempio 2

Un inchiostro a base d'acqua blu pigmentato per una penna a sfera ha la seguente composizione:

Ftalocianina blu	8 %
Olio emulsionante	20%
RHEOLATE* 1 (HEUR)	3%
monoetilenammina	3%
monopropilenglicole	15%
Preventol D6 (conservante)	0,1%
Acqua deionizzata	quanto basta a 100%

L'inchiostro ha le proprietà reologiche sotto indicate.

- viscosità a 1000 s^{-1} : 40 mPa.s
- viscosità a 1 s^{-1} : 10.000 mPa.s

Esempio 3

Un inchiostro a base d'acqua, con un colorante nero, per una

penna a sfera ha la seguente composizione:

Colorante	4,0%
Emulsione stirene-resina acrilica	3,0%
Natrosol plus (HMHEC)	4,0%
monopropilenglicole	15%
Preventol D6 (conservante)	0,1%
Acqua deionizzata	quanto basta a 100%

L'inchiostro ha le proprietà reologiche sotto indicate.

- viscosità a 1000 s^{-1} : 30 mPa.s
- viscosità a 1 s^{-1} : 11.000 mPa.s

Esempio 4

Un inchiostro a base d'acqua, con colorante blu, per una penna a sfera ha la seguente composizione:

Colorante	5,0%
TAFIGEL PUR 50 (HEUR)	3,0%
Emulsione resina acrilica	10%
monopropilenglicole	15%
Preventol D6 (conservante)	0,1%
Polivinilpirrolidone	5%
Acqua deionizzata	quanto basta a 100%

L'inchiostro ha le proprietà reologiche sotto indicate.

- viscosità a 1000 s^{-1} : 40 mPa.s
- viscosità a 1 s^{-1} : 11.500 mPa.s

Naturalmente, fermo restando il principio dell'invenzione, i
~~particolari di realizzazione e le forme di attuazione po-~~

tranno ampiamente variare rispetto a quanto descritto a puro titolo esemplificativo, senza per questo uscire dal suo ambito.

1000-3000

RIVENDICAZIONI

1. Inchiostro pseudoplastico a base acquosa per penna a sfera, comprendente almeno un colorante, acqua ed un sistema di controllo della viscosità di tipo associativo, in modo tale per cui la viscosità dell'inchiostro è compresa fra 20 e 40 mPa.s, quando sottoposto ad una velocità di taglio di 1000 s^{-1} , e fra 10.000 e 12.000 mPa.s, quando sottoposto ad una velocità di taglio di 1 s^{-1} .
2. Inchiostro secondo la rivendicazione 1, in cui detto sistema di controllo della viscosità di tipo associativo è una combinazione sinergica di un addensante associativo scelto dal gruppo consistente di cellulose modificate idrofobicamente (HASE), uretani etossilati non ionici modificati idrofobicamente (HEUR) e loro miscele (HEURASE), e di un secondo componente scelto dal gruppo consistente di resine acriliche, oli emulsionanti, polisaccaridi e loro miscele.
3. Inchiostro secondo la rivendicazione 2, in cui detto addensante associativo è una idrossietilcellulosa modificata idrofobicamente (HMHEC).
4. Inchiostro secondo la rivendicazione 2 o 3, in cui detto secondo componente è un polisaccaride scelto dal gruppo consistente di gomma xantan, gomma guar, acido alginico e loro miscele.
5. Inchiostro secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, comprendente inoltre un agente tensioattivo.
6. Inchiostro secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detto sistema di controllo della viscosità di tipo associativo è presente in una quantità compresa

fra 5 e 25%, e preferibilmente fra 10 e 20%, sul peso totale.

RIASSUNTOInchiostro pseudoplastico a base acquosa per penna a sfera

L'inchiostro pseudoplastico a base acquosa per penna a sfera, comprende almeno un colorante, acqua ed un sistema di controllo della viscosità di tipo associativo, in modo tale per cui la viscosità dell'inchiostro è compresa fra 20 e 40 mPa.s, quando sottoposto ad una velocità di taglio di 1000 s^{-1} , e fra 10.000 e 12.000 mPa.s, quando sottoposto ad una velocità di taglio di 1 s^{-1} .